

아크릴 공중합체의 조성비와 분자량이 호제 특성에 미치는 영향

박 찬 준, 김 준 호
영남대학교 공과대학 섬유학부

1. 서론

가호공정은 제직중 생산효율 및 제품의 품질에 큰 영향을 미치는 중요한 준비공정으로서 최근 기계의 고속화 및 자동화, 직물의 고부가가치화, 품질수준의 고급화 등으로 인하여 그 중요성이 더욱 강조되고 있는 실정이다. 따라서, 가호공정의 합리화와 기술향상을 도모하기 위해서는 알맞은 가호공정 조건의 설정 뿐 아니라 원사의 다양화 및 섬유의 복합화 추세에 따른 적합한 호제 재료의 선택, 호제의 조합 등이 매우 중요하다^{1),2)}.

전분, PVA와 함께 3대 호제로 불릴만큼 합성섬유 필라멘트사의 가호공정에 많이 사용되고 있는 아크릴계 호제는 아크릴산 에스테르나, 메타크릴산 에스테르를 소수성 부분으로 하여 공중합된 유기산의 염 또는 검화에 의하여 생긴 카르복실기의 염을 수용성 부분으로 하여 구성되어 있다. 아크릴산 에스테르의 부분검화물은 부드럽고 접착성이 우수하며 특히 나일론, 폴리에스테르와 같은 소수성이 강한 섬유에 뛰어난 접착성을 나타내는 반면 재점착성과 강성이 부족하므로 제직성의 저하를 초래할 수 있다. 그러므로, 이러한 결점을 보충할 물성을 가진 다른 호제와 병용하거나, 제 2차 전이온도가 높은 메틸메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 스티렌 등의 단량체와 공중합하여 사용되고 있다. 따라서, 아크릴계 호제의 성질은 공중합체를 구성하는 단량체의 종류나 각 단량체의 조성비에 의해서 결정되어지며, 특히 제 2차 전이온도에 큰 영향을 미치기 때문에 이에 대한 각 단량체의 조성 조정이 매우 중요하다^{2),3)}.

본 연구에서는 아크릴 호제 합성에 주로 사용되는 에틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 아크릴산 단량체를 조성 조정하여 용액중합 및 유화중합으로 고분자를 제조하여 각 단량체 투입비율의 변화에 따른 아크릴 공중합체의 조성비와 분자량 변화를 조사하고, 공중합체 조성과 분자량 변화에 따른 아크릴계 호제의 물성 및 가호특성 차이를 파악함으로써 보다 우수한 아크릴 호제 합성의 방향을 모색하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약

호제 합성에 사용된 단량체는 에틸아크릴레이트(EA), 메틸메타크릴레이트(MMA), 아크릴산(AA)이고, 용매로서는 이소프로필알코올(IPA)을 사용하였다. 반응개시제로는 benzoyl peroxide(BPO)와 ammonium persulfate(APS)를 사용하였다.

2.2 호제의 합성⁴⁾

온도계, 용축기, 기계식 교반기가 장치된 4구 플라스크에 중합매체와 반응개시제를 투입하고 80~82°C에서 90분 동안 Table 1과 같이 5수준으로 조성된 단량체를 일정한 양으로 적하하였다. 숙성을 거쳐 반응이 끝나면 28% 암모니아수용액으로 검화하였고, ATC-1E 굴절계(Atago, Japan)를 사용하여 호액의 농도를 25%로 조정하였다.

Table 1. Mole ratio of the monomers used in the polymerization of acrylic size (unit : mole)

| Level | EA | MMA | AA | Calculated Tg(°C) |
|-------|-------|-------|-------|-------------------|
| 1 | 0.530 | 0.200 | 0.097 | 9.3 |
| 2 | 0.485 | 0.245 | 0.097 | 15.5 |
| 3 | 0.415 | 0.315 | 0.097 | 25.7 |
| 4 | 0.355 | 0.375 | 0.097 | 35.1 |
| 5 | 0.310 | 0.420 | 0.097 | 42.5 |

2.3 조성비 분석 및 분자량 측정

호제의 화학구조와 조성비 확인⁵⁾은 FT-NMR(Bruker, AMX3000)을 사용하여 표준 상태에서 제조한 호제 필름을 CDCl₃ 용매에 녹여 5% 농도의 용액으로 만들어 분석하였다. 호제의 분자량은 THF(tetrahydrofuran)용매를 이동상으로 하여 GPC(Jasco, Japan)로 측정하였고, 검출기는 굴절률형을 사용하였다.

2.4 호제의 열분석

합성한 아크릴 호제의 실제 유리전이온도는 DSC 2010(TA Instrument, U.S.A)을 사용하여 측정하였고, 열중량 분석은 TGA 2050(TA Instrument, U.S.A)을 사용하여 온도에 따른 중량 변화를 조사하였다.

2.5 가호 실험

가호실험에서는 폴리에스테르사(75/36, SK 케미컬)와 Sizing Test M/C(Inteck Co. Ltd., Japan)을 사용하였다. 10%의 호액으로 가호 상자의 온도는 30°C, 건조기의 온도는 110°C로 고정하였으며, 속도 10m/min로 가호하였다. 가호 후, 가호사에 대한 호부착량과 기계적 물성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 아크릴계 호제의 화학 구조 및 조성비

용액 및 유화중합으로 합성한 호제의 스펙트럼에서 4.1ppm 부근에 EA의 -O-CH₂-구조에서 비롯되는 수소 피크와 3.6ppm 부근에 MMA의 -O-CH₃ 수소 피크가 확인되었고, 아크릴 호제 모두 수준 5로 갈수록, 즉, MMA의 투입량이 많아짐에 따라 수소 피크의 크기와 면적이 증가하였다(Fig. 1). 아크릴 호제의 조성은 단량체의 투입조성과 큰 차이를 보이지 않았고, 아크릴 호제의 조성을 Fineman-Ross 방법⁶⁾에 따라 구한 단량체의 반응성비는 용액중합에서 EA와 MMA는 0.80, 0.74이고, 유화중합에서 EA와

MMA는 각각 1.09, 0.95였다. 따라서, 유화중합보다 용액중합으로 합성한 호제의 단량체가 교대로 분포할 확률이 높은 것을 알 수 있다.

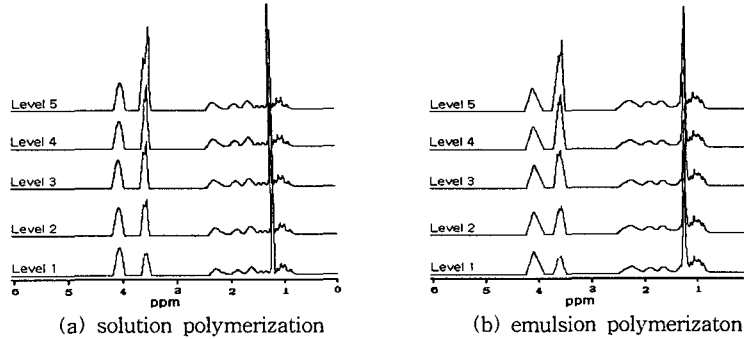


Fig. 1. FT-NMR spectra of acrylic size.

3.2 조성비와 분자량에 따른 호제의 특성 변화

용액중합으로 합성한 호제의 수평균분자량은 15,000~30,000 정도이고, 유화중합으로 합성한 호제의 수평균분자량은 40,000~80,000으로 높게 나타났다. 아크릴 호제의 Tg는 전체적으로 33°C 정도의 범위로 설계되었으며, 용액 및 유화중합으로 합성한 호제의 조성에서 MMA양이 증가할수록 실제 Tg도 증가하였다(Fig. 2). 또한, 분자량의 영향으로 용액중합보다 유화중합으로 합성한 호제의 Tg가 상대적으로 높게 나타났다. 최대 열분해 온도(T_{max})는 아크릴 호제의 조성에 따른 차이는 보이지 않았다(Fig. 3).

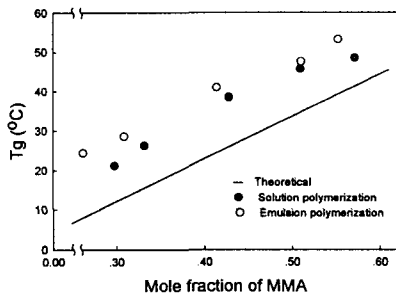


Fig. 2. The change in Tg of acrylic size with composition.

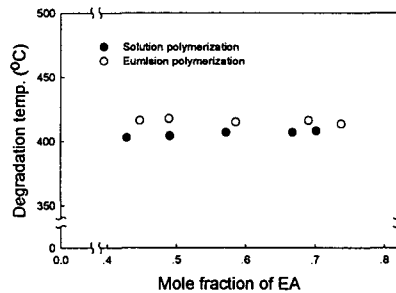


Fig. 3. The degradation temp.(T_{max}) of acrylic size with composition.

3.3 가호사의 물성 변화

호제의 호부착량은 전체적으로 8~10%로 적정 호부착량 허용 범위 내에 있고, 분자량이 증가할수록 접착성도 커지기 때문에 유화중합으로 합성한 호제의 부착량이 많았다. 그러나, 분자량이 너무 커지면 Fig. 4와 같이 호부착량은 감소하는 경향으로

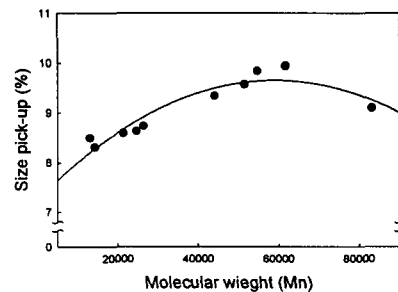


Fig. 4. The size pick-up of sized yarns with molecular weight of acrylic size.

나타난다. 이는 고분자의 분자운동이 저하되어 실 표면에서의 흡착, 확산이 나빠지고 호제와 실 표면의 접촉이 쉽게 파괴되기 때문에 오히려 접착력이 저하되는 것으로 볼 수 있다. Fig. 5와 6은 분자량에 따른 가호사의 기계적 물성을 나타낸 것이다. 아크릴 호제의 조성에서 MMA 양이 증가할수록, 또, 호제의 분자량이 클수록 가호사의 인장강도 및 내마모성 등의 기계적 물성이 우수하였다. 따라서, 용액 및 유화중합으로 합성한 아크릴 호제를 이용한 가호사의 기계적 물성 평가의 결과로부터 합성된 호제들의 실용성은 충분한 것으로 생각된다.

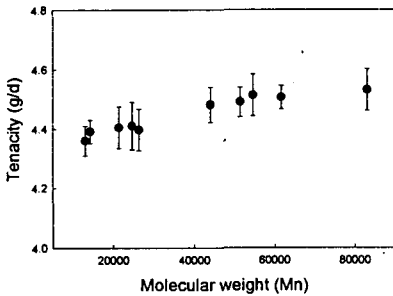


Fig. 5. The change of tenacity of sized yarns with molecular weight.

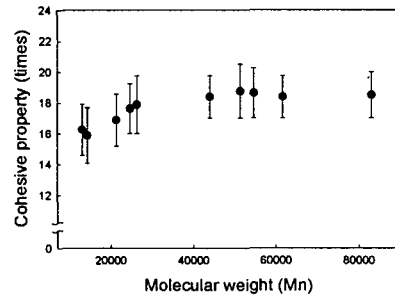


Fig. 6. The change of cohesive property of sized yarns with molecular weight.

4. 결론

합성섬유의 가호공정에 많이 사용되는 아크릴 호제를 합성하고 이들의 조성비와 분자량이 호제 특성에 미치는 영향을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 에틸아크릴레이트/메틸메타크릴레이트 단량체의 투입조성과 아크릴 호제의 조성간에 큰 차이는 보이지 않았고, 유화중합보다 용액중합으로 합성한 호제에서 단량체가 고대로 결합할 확률이 높았다.
2. 유화중합으로 합성한 호제가 용액중합보다 상대적으로 높은 중합도를 가지며, 같은 조성에서 호막의 제 2차 전이온도는 분자량이 클수록 높았다.
3. 아크릴 호제의 조성에서 MMA양과 분자량이 증가할수록 가호사의 기계적 물성이 우수하게 평가됨에 따라 경사호제로서의 실용성은 충분한 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. S. D. Slauson, B. Miller and L. Rebenfeld, *Text. Res. J.*, **54**, 655(1984).
2. J. H. Kim, J. M. Yu and C. J. Park, *J. Korean Fiber Soc.*, **35**, 174(1998).
3. A. C. Nuessle and B. B. Kine, *Industrial and Engineering Chem.*, **40**, 1287(1953).
4. T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123(1956).
5. N. Grassie, et al., *Polymer*, **6**, 653(1965).
6. M. Fineman and S. D. Ross, *J. Polymer Sci.*, **5**, 259(1950).